

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- BLANK PAGES

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-288998

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/02			H 0 1 M 2/02	K
H 0 1 B 7/02			H 0 1 B 7/02	Z
H 0 1 M 2/30			H 0 1 M 2/30	A
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

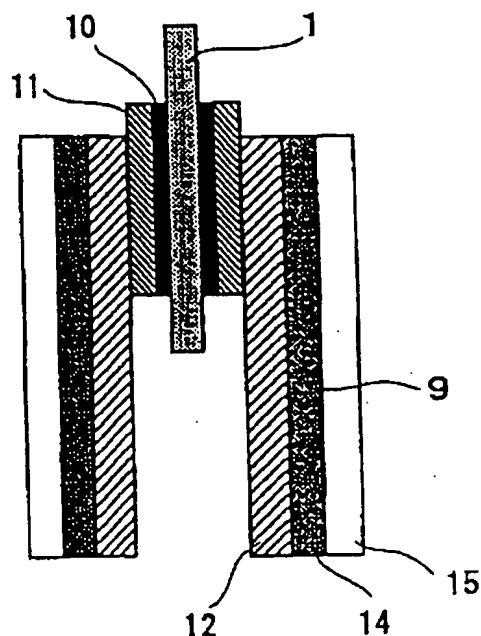
(21)出願番号	特願平8-101358	(71)出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 33 号
(22)出願日	平成 8 年 (1996) 4 月 23 日	(72)発明者	福田 豊 栃木県鹿沼市さつき町三番 3 号 住友電気 工業株式会社関東製作所内
		(72)発明者	花房 幸司 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72)発明者	田中 啓一 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(74)代理人	弁理士 上代 哲司 (外 2 名)

## (54)【発明の名称】 非水電解質電池

## (57)【要約】

【課題】 非水電解質電池を構成する正極、負極、電解液等を封入し、正極と負極のリード線を夫々外部に取り出す構造を有し、かつ、これらのリード線をも封入する構造であって、密封信頼性の高い非水電解質電池を得ることを目的とする。

【解決手段】 封入袋の最内層 12 のシール部分を構成する材質としてマレイン酸変成ポリオレフィンを使用すること、リード線の導体の直上にマレイン酸変成ポリオレフィン層 10 を設けることを特徴とする。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水電解質を構成する正極、負極、電解液等を封入し、正極と負極のリード線を夫々外部に取り出し、これらのリード線をも封入するための袋について、ヒートシール部分がマレイン酸変成ポリオレフィンよりなる袋を用いることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 非水電解質電池の電極と接続したリード線を封入袋から取り出し、これらのリード線をも封入する封入袋型の非水電解質電池に用いるリード線について、導体の直上にマレイン酸変成ポリオレフィン層を設けたリード線を用いることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項3】 - 請求項2に記載のリード線の導体の形状が平角であることを特徴とする非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子機器の電源に使用される非水電解質電池に関するものである。より詳細には、非水電解質電池を構成する正極、負極、電解液等を封入し、正極と負極のリード線を夫々外部に取り出す構造を有し、かつ、これらのリード線をも封入する構造であって、密封信頼性の高い構成を有することを特徴とする。

## 【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化と共に電源としての電池の小型化、薄肉化への要求も強まっている。こうした要求に対して、電極、電解質等をプラスチックやプラスチックと金属とのはりあわせによる袋に封入するタイプの電池が種々検討されている。こうしたタイプの電池の課題の1つは、いかにして密封信頼性を向上させるかである。

【0004】前記の課題に対しても種々の検討が行われており、たとえば、特開昭56-71278号にみられるごとく、シート状バッテリーの「熱融着しろ」を出来るだけ少なくして小型化を図り、かつ、リード線金属を直接プラスチック袋に熱封入するのではなく、あらかじめリード線に樹脂被覆したものを用いることで、密封性の向上をはかる試みが提案されている。

【0005】また、特開平3-62447号にみられる如く、封入袋のシール部分の材料をアクリル酸変成ポリエチレン又はアクリル酸変成ポリプロピレンを用いることで、密封性の向上をはかる試みが提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところが、特開昭56-71278号にみられる方法では、電池を封入している袋が樹脂単体で形成されているため、密封性が悪く、外部から水分が浸入したり、電解液が揮発するために、有機溶媒系の固体電解質を利用した非水電解質電池に適用できない。一方、特開平3-62447号に開示されている方法では、有機溶媒を利用した非水電解質電池で

2

は電解液の揮発防止には有効であるが、吸湿性の高いアクリル酸変成ポリオレフィンを利用しているために、外部から水分が浸入しやすいという問題がある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記の課題について種々検討し、封入袋のシール部分の材質としてマレイン酸変成ポリオレフィンを使用すること、リード線の導体の直上にマレイン酸変成ポリオレフィン層を設けることが密封信頼性の向上に役立つことを見出し、本発明を完成した。

【0008】以下、本発明を図を用いて詳細に説明する。電極、電解質、隔膜等が封入袋に挿入されたタイプの電池に於ては、図3に示す如く、直接接触する封入袋の内側の最内層の絶縁体12が融着されることにより封入袋が作製されている。そして、模擬的に図2に示した如くに、封入袋に正極、負極、隔膜、電解液が収納され、又、図4に示す如く、封入袋とリード線は、封入袋の絶縁体12とリード線の最外層の絶縁体11が融着されることにより一体化され、リード線が外部に取り出されており、封入袋内部に於てリード線が、正、負極の極板にそれぞれ接続されている。リード線と電極とは、あらかじめ接続され、封入袋に封入される。

【0009】正極、負極極板は、集電体と呼ばれる金属箔やエキスパンデッドメタル等の金属基材上に活物質層が形成された構造を有する。リード線と正極、負極極板の接続方法については特に限定されないが、この極板の金属基材とリード線の導体とをスポット溶接や、超音波溶接等で接続する方法が好ましく利用できる。

【0010】このリード線導体の材質には、正極接続用には、非常に高い電位がかかるために、高電位で溶解しない材質のものが望ましい。そのためにアルミニウム、またはチタン、あるいはこれらの金属の合金が好ましく利用できる。負極接続用には、過充電で、リチウムが析出したり、過放電では、電位が高くなることから、リチウムが析出した場合形状が変化しにくい、即ちリチウムと合金を形成しにくく、比較的高電位で溶解しにくい材質のものが好ましい。以上の観点から、導体の材質には、ニッケルまたは銅、あるいはこれらの金属の合金が好ましく利用できる。

【0011】導体の形状については、丸型や平角導体の単線が好ましく利用できるが、丸型の場合、電池容量が大きい場合には、丸型の直径が大きくなるため、封入袋の最内層の絶縁体1の間にはさまれるリード線の厚みが大きくなるために、リード線の最外層の絶縁体2と封入袋の最内層の絶縁体1との融着部に間隙が生じやすくなり、リード線と封入袋の融着部での密閉の信頼性が低くなる問題がある。それに対して平角導体を利用した場合には、電池容量増加に対しても導体の厚みを大きくせずに幅を大きくすることで断面積をかせぐことができるために、封入袋の最内層の絶縁体1との間にはさまれた

リード線の絶縁体2との融着部の密閉に対する信頼性の低下はおこらない。更にFPC（フレキシブルプリント基板）等を利用した外部回路や、電極極板との接続においても平角導体の方が接触面積が大きく、スポット溶接や超音波溶接により、より信頼性の高い接続を行うことが可能となる。

【0012】電解質には、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1、2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどの有機溶媒にLiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>等の非水電解液やリチウムイオン伝導性の固体電解質などが利用できる。

【0013】封入袋は、アルミ箔等の金属箔や金属蒸着層がサンドイッチ状に挿入されたプラスチックとのほりあわせ材料を用いるものが好ましく、少なくとも内側のプラスチックは電解質に溶解しないことが必要である。

【0014】本発明の重要な特徴の1つは、この封入袋の内側の材料の選定にある。封入袋の最内層にマレイン酸変成ポリオレフィンを使用し、シートシール部をこのマレイン酸変成ポリオレフィンで構成することにより、密封信頼性を顕著に向上させることができる。

【0015】本発明の別の特徴として、リード線の絶縁構成があげられる。リード線は前記の如く、導体を電極に接続し、封入袋の外部に取り出して、電極と外部の機器等との接続の役割を果たす。封入袋の密封性のため、リード線の絶縁体を封入袋のヒートシール部に封入して一体とするが、絶縁体と導体との気密性が不十分だと封入袋全体の密封信頼性が不足することになる。

【0016】リード線の導体直上にマレイン酸変成ポリオレフィン層を設けることにより、リード線の導体と絶縁体との気密性が保たれ、リード線を封入袋のシートシール部に封入することにより、リード線を封入袋の外に取り出しても封入袋の密封信頼性を損なわぬようにできる。

【0017】

【実施例】以下に実施例について説明する。まず、LiC<sub>6</sub>O<sub>2</sub>粉末（日本化学工業製）100重量部に、グラ

ファイト10重量部、ポリフッ化ビニリデン10重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンに溶解した後、ペースト状にした。次に、このペーストを厚さ20μmのアルミ箔の片面に塗工し、乾燥後、ローラープレスした。このようにして厚さ0.1mm、幅50mm、長さ105mmの極板（5mmは、未塗工部）を作製し、正極とした。

【0018】次に、リン状天然黒鉛粉末100重量部に、ポリフッ化ビニリデン20重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンに溶解した後、ペースト状にした。このペーストを厚さ20μmの銅箔の両面に塗工し、乾燥後、ローラープレスした。このようにして厚さ0.10mm、幅50mm、長さ105mmの極板（5mmは未塗工部）を作製し、負極とした。

【0019】このようにして得られた正極と負極の間に厚み25μmのポリプロピレンの微多孔膜の融膜をはさみ、極板の活物質層が塗工されていないアルミ箔（正極）と銅箔（負極）それぞれをリード線の導体部に超音波溶接により接続し、図2に示す如く封入袋に挿入した後、8ccの電解液を注入し、減圧含浸した後、リード線を封入袋の間に挟み込み、封入袋の内層とリード線の外側の絶縁体を200℃、5秒の条件でシール機により熱融着（シール幅：10mm）し試験電池とした。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1：1の体積比率で混合し、六フッ化リン酸リチウムを1mol/lとなるように溶解したものを使用した。

【0020】封入袋として、表1に示した各種のほりあわせフィルムを70mm×135mmの矩形に切断し、各々2枚を第4層の側をむかいあわせにして重ね、矩形の周囲3辺を夫々シール幅5mmでヒートシールし、袋状に作成したものを使用した。

【0021】リード線としては、正極用には0.1×4mmのアルミの平角導体を使用し、負極用には0.1×4mmの銅の平角導体を使用し、これに表2に示した各種の絶縁層を設けたものを使用した。

【0022】

【表1】

5

6

表1 封入袋用はりあわせフィルムの構成

	A	B	C	D	E	F	G
第1層	PET(12 $\mu$ m)	PET(12 $\mu$ m)	PET(12 $\mu$ m)	PET(12 $\mu$ m)	PET(12 $\mu$ m)	PET(12 $\mu$ m)	PET(12 $\mu$ m)
第2層	PE(15 $\mu$ m)	PE(15 $\mu$ m)	PE(15 $\mu$ m)	PE(15 $\mu$ m)	PE(15 $\mu$ m)	PE(15 $\mu$ m)	PE(15 $\mu$ m)
第3層	7 $\mu$ mニール (7 $\mu$ m)	7 $\mu$ mニール (7 $\mu$ m)	7 $\mu$ mニール (7 $\mu$ m)	7 $\mu$ mニール (7 $\mu$ m)	7 $\mu$ mニール (7 $\mu$ m)	7 $\mu$ mニール (7 $\mu$ m)	7 $\mu$ mニール (7 $\mu$ m)
第4層	マイレン酸変成 低密度PE (100 $\mu$ m)	マイレン酸変成 PP(100 $\mu$ m)	7 $\mu$ mニール EVA(100 $\mu$ m)	シラン変成 EEA(100 $\mu$ m)	PVdF (100 $\mu$ m)	7 $\mu$ mニール PE(100 $\mu$ m)	7 $\mu$ mニール PP(100 $\mu$ m)

PET : ポリエチレンテレフタレート  
 PE : ポリエチレン  
 PP : ポリプロピレン  
 EVA : エチレン酢酸ビニル共重合体  
 EEA : エチレンエチルアクリレート  
 PVdF : ポリフッ化ビニリデン

【0023】\*

\*【表2】

表2 リード線の絶縁の構成

a	b	c	d	e	f	g
内層 マイレン酸変成低密度 ポリエチレン(40 $\mu$ m)	マイレン酸変成 ポリエチレン (100 $\mu$ m)	7 $\mu$ mニール エチレン酢酸 ビニル共重合体 (100 $\mu$ m)	シラン変成 エチレンエチル アクリレート (100 $\mu$ m)	7 $\mu$ mニール ポリエチレン (100 $\mu$ m)	ポリフッ化 ビニリデン (100 $\mu$ m)	7 $\mu$ mニール ポリエチレン (100 $\mu$ m)
外層 高密度ポリエチレン(60 $\mu$ m)						

【0024】表1、はりあわせフィルムを用いた封入袋  
 と表2の絶縁を用いたリード線とを表3の様に組み合わ  
 せて、前述の如くの試験電池を作成した。

【0025】

30

【表3】

表3 試験電池の構成

	封入袋の はりあわせフィルム	リード線の 絶縁材料
実施例1	A	a
実施例2	B	b
比較例1	A	c
比較例2	A	d
比較例3	A	e
比較例4	B	g
比較例5	C	a
比較例6	C	c
比較例7	C	e
比較例8	D	a
比較例9	D	d
比較例10	E	f
比較例11	F	a
比較例12	F	e
比較例13	G	b
比較例14	G	g

## 【0026】

【発明の効果】本発明の効果を以下の様に、恒温、恒湿槽テストで確認した。すなわち、前述のようにして作成した試験電池を60℃、95%RH恒温恒湿槽に入れ、720時間保持した後の重量変化と、カールフィッシャー法による溶媒中の水分濃度測定を行い、シール部の電解質バリア性及び水蒸気バリア性を評価した。

【0027】比較例1, 2, 5, 6, 7, 8, 9では液もれが観察された。その他の評価結果は表4に示す通りであった。すなわち、比較例は電解液揮発量が大きいか、液もれをおこすといった具合に、電解質バリア性が不十分であるか、又は水分濃度が大きくなっていて、水蒸気バリア性が不十分であるかのいずれかであった。しかし、実施例1, 実施例2はいずれも電解液揮発量も小さく、かつ水分濃度も小さいので、電解質バリア性、水蒸気バリア性の両方ともに良好であり、本発明のシール部の材料としてマレイン酸ポリオレフィンを使用すること及びリード線の導体の直上にマレイン酸ポリオレフィン層を設けることの効果が確認できた。

## 【0028】

## 【表4】

表4 恒温・恒湿テスト結果

	電解質揮発量 (重量%)	水分濃度 (ppm)
実施例1	1.2	7
実施例2	1.1	9
比較例3	1.1	54
比較例4	1.3	62
比較例10	2.8	74
比較例11	1.0	83
比較例12	1.1	120
比較例13	1.1	92
比較例14	1.2	132

【0029】また、リード線も封入袋に入れてしまっても、同様に10mm幅でヒートシールをしたものについても、恒温、恒湿テストを実施し、はりあわせフィルムA, Bを用いたものは電解質バリア性、水蒸気バリア性ともに優れていること、はりあわせフィルムC, Dを用いたものは樹脂が溶解し液もれを起こし、はりあわせフィルムE, F, Gを用いたものは、リード線を挟んでいなくても電解質バリア性又は水蒸気バリア性のいずれか又は両方ともに不十分であることを確認した。

【0030】更に、リード線の導体形状についての効果も確認した。すなわち、本実施例では平角導体を使用した。丸線を導体としたリード線を封入袋のヒートシール部に封入すると、シール部の材料にマレイン酸ポリオレフィンを使用し、リード線導体の直上にマレイン酸ポリオレフィン層を形成させたリード線を使用しても、密封信頼性が充分とはいえないということも確認した。

【0031】更に、本発明の別の効果を以下の様に充放電サイクル試験で確認した。サイクル試験用に、恒温、恒湿槽テストで液漏れを起こさなかった実施例1, 2および比較例3, 4, 11, 12, 13, 14の構成で電池を試作し、サイクル試験を実施した。それぞれの電池について、電流密度0.4mA/cm<sup>2</sup>、2.75~4.1Vの範囲で、充放電サイクル試験を実施した。

【0032】その結果、表5に示すように実施例1, 2は、300サイクル後も初期の10サイクルの放電容量と比較し、80%近くの高い容量が維持されているのに対して比較例3, 4, 10~14では300サイクル後、大きく放電容量が低下することがわかった。

## 【0033】

## 【表5】

表5 サイクル試験評価結果

	10サイクル 放電容量(mAh)	300サイクル 放電容量(mAh)
実施例1	126	102
実施例2	124	100
比較例3	123	84
比較例4	127	80
比較例10	125	79
比較例11	126	71
比較例12	124	65
比較例13	125	72
比較例14	126	51

【0034】以上の結果、電池のサイクル試験においても本発明のシール部の材料としてマレイン酸ポリオレフィンを使用すること、およびリード線の導体の直上にマレイン酸ポリオレフィン層を設けることの効果を確認できた。

【図面の簡単な説明】\*

\*【図1】本発明の封入袋とリード線を用いた非水電解質電池を示す。

【図2】封入袋の内部を模式的に示す。

【図3】封入袋の断面を示す。

【図4】封入袋のヒートシール部の拡大図を示す。

【符号の説明】

1, 1' : リード線の導体

2, 2' : リード線の絶縁

3 : 封入袋

10 4 : 封入袋のシール部

5, 5' : 電極

6 : 隔膜

7 : 電極のアルミ

8 : 電極の活物質

9 : アルミ箔

10 : マレイン酸ポリオレフィン層

11 : 絶縁外層

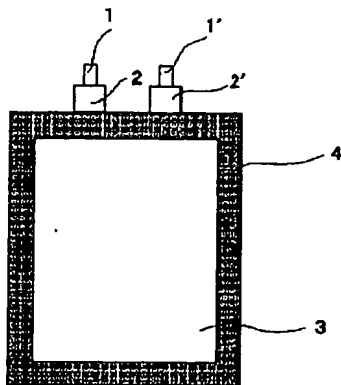
12 : マレイン酸ポリオレフィン層

13 : PE層

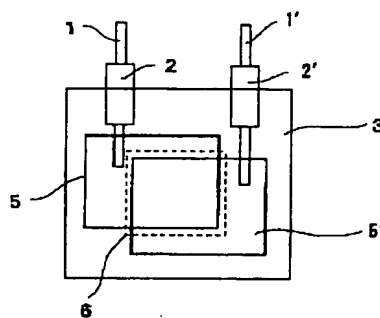
14 : PE層

15 : PET層

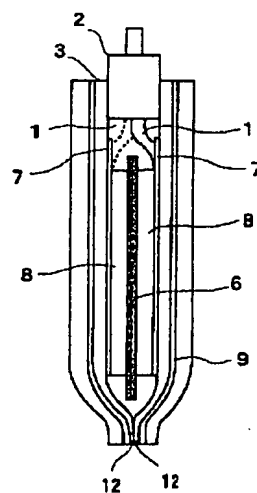
【図1】



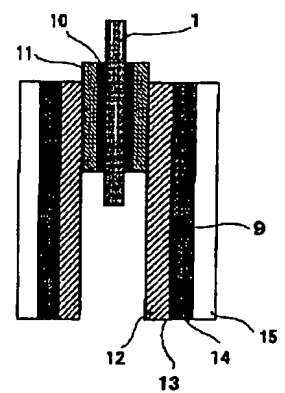
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成9年1月23日

【手続補正1】

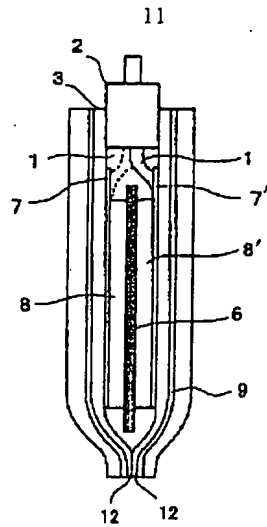
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正内容】

【図3】



## 【手続補正 2】

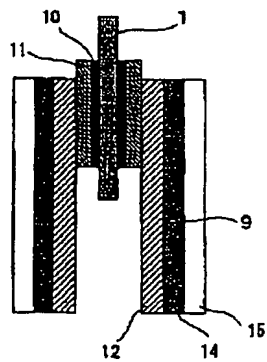
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 4】



12

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】符号の説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【符号の説明】

1, 1' : リード線の導体

2, 2' : リード線の絶縁

3 : 封入袋

10 4 : 封入袋のシール部

5, 5' : 電極

6 : 隔膜

7 : 正極集電体

7' : 負極集電体

8 : 正極活物質

8' : 負極活物質

9 : 金属箔 (例えばアルミ箔)

10 : マレイン酸ポリオレフィン層

11 : 絶縁外層

20 12 : マイレン酸ポリオレフィン層

14 : PE層

15 : PET層